

Kalsiyum Sülfoalüminat Çimentosu Üzerine Güncel Bir Tarama

Calcium Sulfoaluminate Cement: State of the Art Review

■ Meltem TANGÜLER-BAYRAMTAN, İsmail Özgür YAMAN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara / Middle East Technical University, Ankara

Özet

Kalsiyum sülfoalüminat (KSA) çimentosu 1970' lerde Çin'de geliştirilmiş, ancak uzun yıllar Çin hariç diğer yerlerde yaygın bir şekilde kullanılmamıştır. Çin'in şuan yıllık KSA çimentosu üretimi 1 milyon tonu aşmıştır. KSA çimentosu halen Çin'in yanı sıra İtalya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde de endüstriyel olarak üretilmektedir. Sahip olduğu teknik ve çevresel faydalar KSA çimentolarına yeniden ilgi duyulmasına yol açmıştır. Yapılan bu literatür araştırmasının amacı, KSA çimentosunun üretimi, hidrasyon mekanizması, genel özellikleri ve kullanım alanları hakkında genel bir fikir sahibi olunmasıdır.

Anahtar kelimeler: Kalsiyum sülfoalüminat, ye'elimit, etrenjit, hidrasyon, CO₂ salımı

Abstract

Calcium sulfoaluminate (CSA) cement was developed in China in the 1970s; however, it has not been used extensively in countries other than China for many years. The annual CSA cement production of China has now exceeded 1 million tons. In addition to China, CSA cement is now produced commercially in Italy and the United States. Their technical and environmental benefits have led the CSA cements to come out to the scene again. The purpose of this literature review is to have a general idea of the production, hydration mechanism, general properties and applications of CSA cement.

Keywords: Calcium sulfoaluminate, ye'elimit, ettringite, hydration, CO₂ emission

Giriş

Günümüzü ve geleceğimizi tehdit eden küresel ısınma karşısında genel bir çevre bilinci oluşmuş ve üretimde sürdürülebilirlik çalışmaları ön planda tutulmaya başlanmıştır. Dünya çapında portland çimentosu (PÇ) üretiminin yılda 4.600,00 milyon ton civarında olduğu bilinmektedir [1]. Bu üretim bir yandan yüksek oranda ham madde ve enerji tüketirken öte yandan küresel ölçekte yıllık %5-%8 CO₂ salımına sebebiyet vermektedir [2,3]. Bu salımlar ham madde ve üretim prosesi kaynaklı olmak üzere iki ana başlıkta toplanabilir [4]. Sıva, harç, beton gibi çimento temelli sistemlerin neden olduğu bu salımları azaltmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Üretimde uçucu kül, yüksek fırın cürufu gibi endüstriyel atık ve/veya yan ürün kullanımı, bakım maliyetini düşürmek için durabilitenin geliştirilmesi, düşük-CO₂ PÇ kullanımının artırılması ve alternatif düşük-CO₂ bağlayıcılarının geliştirilmesi gibi yöntemlerle daha yeşil bir üretime olanak sağlanmaktadır [5].

Çimento performansının iyileştirilmesi ve üretim sürecine bağlı çevresel etkilerin azaltılması büyük olasılıkla çimento endüstrisi için en büyük inovasyon zorluklarıdır. Her iki gereksinim de kalsiyum sülfoalüminat (KSA) çimentoları ile karşılanabilir [6].

Kalsiyum sülfoalüminat (Ye'elimit, C₄A₃S̄), ilk kez 1960'larda Alexander Klein tarafından çimentomu faz olarak tanıtilmiş daha sonra ye'elimit bileşeninden Klein bileşiği olarak da bahsedilmiştir [7]. 1970'li yıllarda ise KSA çimentosu Çin Yapı Malzemeleri Akademisi tarafından geliştirilerek PÇ

Introduction

While the global warming is threatening our present and future, a general environmental awareness has been formed and the sustainability studies of the production methods started to gain priority. As it is known, the worldwide portland cement (PC) production is around 4,600.00 million tons per year [1]. While this production consumes high raw material and energy, it causes annual CO₂ emissions of about 5-8% globally [2,3]. These emissions can be grouped into two main categories: those arising from raw materials and those from production processes [4]. Various methods have been proposed to reduce the emissions caused by cement based systems such as plaster, mortar, concrete. With methods like using industrial wastes and/or by-products such as fly ash, blast furnace slag during the cement production, improving durability to reduce maintenance costs, increasing the use of low-CO₂ PC and developing alternative low-CO₂ binders, greener cement production can be provided [5].

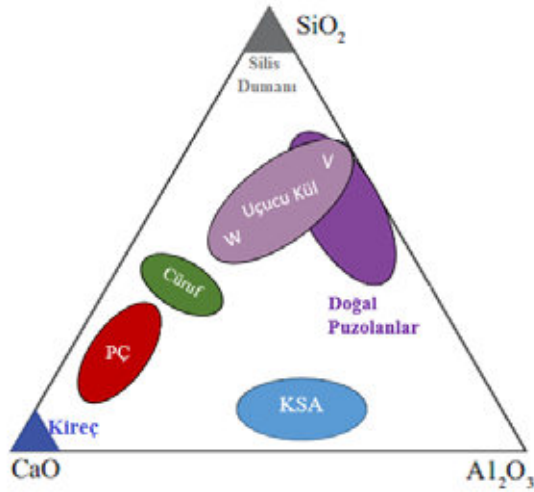
The enhancement of the cement performance and the reduction of the negative environmental effects due to the production process are probably the greatest innovation challenges for the cement industry. Both requirements can be satisfied by calcium sulfoaluminate (CSA) cements [6].

Calcium sulfoaluminate (Ye'elimit, C₄A₃S̄), was first introduced in the 1960s by Alexander Klein as a cementitious phase, and after that ye'elimit has also been called as Klein's compound [7]. In the 1970s, CSA cement was developed by China Building Materials Academy and was produced commercially as the

(birinci seri) ve kalsiyum alüminat çimentolarının (ikinci seri) ardından "üçüncü çimento serisi" olarak pazara sürülmüştür. Gelişiminden itibaren Çin'de uzun yıllar başarıyla kullanılırken Avrupa ve Amerika'da bu çimento tipine çok fazla ilgi duyulmamıştır. Ancak son yıllarda teknik ve çevresel faydalarından dolayı KSA çimentosu endüstrinin ve bilim insanlarının yeniden ilgi odağı olmuştur [7-9]. KSA çimentosu halen Çin'in yanı sıra İtalya'da ve Amerika'da endüstriyel olarak üretilmektedir.

Kimyasal Kompozisyon ve Türleri

KSA çimentosunun kimyasal bileşimi, portland çimentosundan ve yaygın olarak kullanılan puzolanik ve/veya çimentosu özelliğe sahip çimento ikame malzemelerinden farklılık göstermektedir (Bkz. Şekil 1) [10].



Şekil 1: KSA ve diğer yaygın çimentosu malzemelerin oksit dağılımı (kütlece %) [10]

Portland çimentosu, kalkerli ve killi ham maddelerin belirli oranda karıştırılarak döner fırında yaklaşık 1450 °C sıcaklığa kadar pişirilmesi sonucu oluşan klinkerin %3-6 oranında alçıtaşı ($C\bar{S}H_2$) ile birlikte öğütülmesi sonucu elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kalkerin ayrışması sonucu kalsiyum oksit (CaO), kilin ayrışması sonucu ise; silis (SiO_2), alümin (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) oluşur. Bu oksitler kendi aralarında reaksiyona girerek PÇ klinkerinin dört ana fazını oluşturur: C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A (alüminat), C_4AF (ferrit). Kalsiyum silikatlardan C_3S erken dayanıma, C_2S geç dayanıma katkı sağlar. Bu bileşenlerin su ile kimyasal reaksiyonu sonucu kalsiyum silikat hidrat ($C-S-H$) ve kalsiyum hidroksit (CH) ürünleri oluşur. Kalsiyum alüminatlardan C_3A 'nın su ile reaksiyonu oldukça hızlıdır. Klinkere alçıtaşı ilavesi ile bu hızlı reaksiyon kontrol altına alınır. Hidratasyonun ilk dakikalarından itibaren C_3A 'nın alçıtaşı ve su ile reaksiyonu sonucu $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ (etrenjit) oluşumu başlar. C_3A ve $C\bar{S}H_2$ miktarına göre $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ (monosülfat) oluşabilir [11].

"third cement series" following to PC (first cement series) and calcium aluminate cements (second cement series). While it has been successfully used for many years in China after it was discovered, there has not been too much interest in this cement type in Europe and the USA. In the recent years; however, due to its technical and environmental benefits, CSA cement has become the focus of interest of the industry and the scientists one more time. In addition to China, CSA cement is now being produced commercially in Italy and the USA.

Chemical Composition and Types

The chemical composition of CSA cement differs from PC and other common cement replacement materials having pozzolanic and/or cementitious properties (Figure 1) [10].

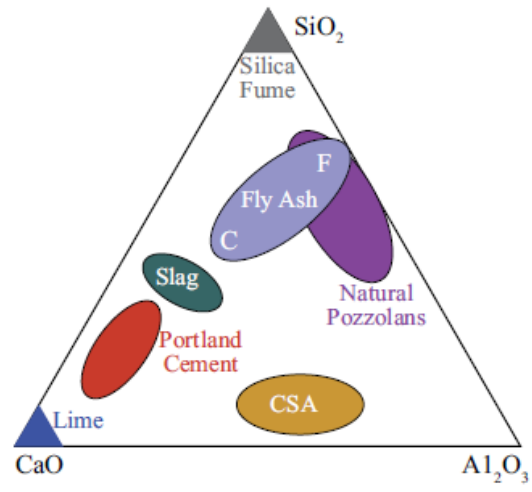


Figure 1: Oxide composition of CSAC and other cementitious materials (% mass) [10]

Portland cement clinker is obtained by burning the raw materials, a mixture of calcareous and clayey materials at certain ratios, in a rotary kiln to a temperature of about 1450°C. The clinker, then, is ground with 3-6% of gypsum ($C\bar{S}H_2$) to produce PC. The decomposition of the limestone at high temperature results in the formation of calcium oxide (CaO) while the decomposition of the clay results in the formation of silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) and iron oxide (Fe_2O_3). These oxides react with each other inside the kiln to form the four main compounds of the PC clinker: C_3S (alite), C_2S (belite), C_3A (aluminite), C_4AF (ferrite). C_3S and C_2S , which are calcium silicates, contribute to the early- age strength and the later-age strength, respectively. These compounds react with water, and calcium silicate hydrate ($C-S-H$) and calcium hydroxide (CH) products are generated. On the other hand, the reaction of C_3A (calcium aluminite) with water is quite rapid. This rapid reaction is controlled by the addition of gypsum to clinker. At the first minutes of hydration, the reaction of C_3A with gypsum and water begins and forms $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ (ettringite). According to the amount of C_3A and $C\bar{S}H_2$, $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ (monosulfate) can occur [11].

KSA çimentosu ise; uygun orandaki kireçtaşı, boksit ve kalsiyum sülfattan (anhidrit veya alçı) oluşan ham madde karışımının döner fırında yaklaşık 1250 °C sıcaklığa kadar pişirilmesi sonucu meydana gelen klinkerin %10-25 aralığında alçıtaşı veya anhidrit ile birlikte öğütülmesiyle elde edilir. Ham madde karışımındaki kireçtaşı konsantrasyonu PÇ klinkerine göre daha azdır. KSA klinkerinin üretim sıcaklığı da PÇ klinkerine kıyasla yaklaşık 200 °C daha düşüktür. Bu klinker tipi nispeten daha yumuşak ve ufalanır özelliktedir. Klinkerleşme sıcaklığının düşmesi fırın için gerekli yakıt tüketimini, klinkerin kırılabilir yapısı da öğütme için gerekli enerji tüketimini azaltır. Buna paralel olarak birim klinker kütlesi başına düşen CO₂ üretimi düşer [4,7,9,12,13]. Ham madde ve üretim prosesi kaynaklı salımlar dikkate alınarak, 1 ton PÇ klinkeri üretiminin yaklaşık 0,98 ton CO₂ salımına neden olduğu hesaplanmıştır. Azalan kireçtaşı miktarı, daha düşük klinkerleşme sıcaklığı ve öğütmede kolaylık göz önüne alındığında 1 ton KSA klinkerinin neden olduğu CO₂ salımı ise kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak 0,63 – 0,73 ton aralığında bulunmuştur. PÇ ile karşılaştırıldığında, CO₂ salım miktarında yarattığı düşüş ve üretim sürecinde sağladığı enerji tasarrufu ile KSA çimentoları çevre dostu olarak nitelendirilebilir [4]. Yüksek boksit maliyeti, KSA çimentoları için ekonomik bir zorluk oluşturmaktadır. Hem sürdürülebilirlik hem de maliyet açısından KSA esaslı klinker üretiminde uçucu kül, yüksek fırın cürufu, fosfoalçı gibi çeşitli endüstriyel atıklar ve/veya yan ürünler başarıyla kullanılmaktadır [5,7,9].

PÇ ile kıyaslandığında KSA çimentosunun alümin miktarı daha fazla, kalsiyum oksit ve silika miktarı ise daha azdır. Bol miktarda da sülfat (SO₃) içerir. Bu oksitler çoğunlukla ye'elimite (C₄A₃S̄), belit, ferrit ve kalsiyum sülfat formunu kazanır [10]. Ham madde bileşimine bağlı olarak serbest kireç, kalsiyum alüminatlar, perovskit veya gehlenit gibi farklı fazlarda oluşabilir [7]. KSA çimentoları içerdikleri ana faza göre sınıflandırılabilirler (Bkz. Tablo 1) [4].

On the other hand, CSA clinker is obtained by burning the raw materials, a mixture of limestone, bauxite and calcium sulfate (anhydrite or gypsum) at certain ratios, in a rotary kiln to a temperature of about 1250 °C. The CSA clinker is then ground with 10-25% of gypsum or anhydrite, and so CSA cement is produced. The limestone concentration in the raw material mixture is lower than that of the PC clinker. The production temperature of CSA clinker is also about 200 °C lower than that of PC clinker. Moreover, this clinker type is relatively soft and friable. The decrease in the clinkering temperature reduces the fuel consumption, and the friable nature of the clinker reduces energy consumption required for grinding. Correspondingly, CO₂ production per unit mass of clinker decreases [4,7,9,12,13]. Taking into account the emissions coming from raw materials and production processes, it was estimated that 1 ton of PC clinker production results in approximately 0.98 ton of CO₂ emissions. Considering the reduced amount of limestone, lower clinkering temperature and ease of grinding, it was found that 1 ton of CSA clinker production releases around 0.63 – 0.73 ton of CO₂ depending on its chemical composition. When compared with PC, the reduction in CO₂ emissions and the energy savings provided by the production process make CSA cements environmentally friendly [4]. However, the high cost of bauxite poses an economic challenge for CSA cements. On the other hand, in terms of sustainability and cost, various industrial wastes and/or by-products such as fly ash, blast furnace slag, phosphogypsum are successfully used in CSA-based clinker production [5,7,9].

Compared with PC, the amount of alumina in CSA cement is higher and the amount of calcium oxide and silica is less. It contains also sulfate (SO₃) in abundance. These oxides mostly attain the form of ye'elimite (C₄A₃S̄), belite, ferrite and calcium sulfate [10]. Depending on the raw material composition, different phases may also occur such as free lime, calcium aluminates, perovskite, or gehlenite [7]. CSA cements can be classified according to the main compounds they contain (Table 1) [4].

Tablo 1. Farklı KSA çimentolarının fazları [4]

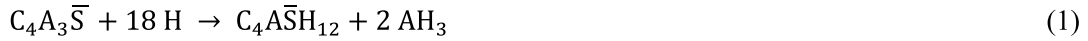
Table 1. Compounds of different CSA cements [4]

Tanım Definition	Ana faz Main Compound	İkinci ve diğer fazlar Secondary and other compounds
Kalsiyum sülfalüminat çimentosu (KSAC) Calcium sulfoaluminate cement (CSAC)	C ₄ A ₃ S̄	C ₂ S (C ₄ AF, C ₃ S̄, CT, ...)
Demir zengini belit KSAC Iron-rich belite CSAC	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄ (C ₄ AF, CT, ...)
Alüminyum zengini belit KSAC Aluminum-rich belite CSAC	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄ (C ₁₂ A ₇ , CA, ...)
Alit KSAC Alite CSAC	C ₄ A ₃ S̄	C ₃ S (C ₂ S, ...)

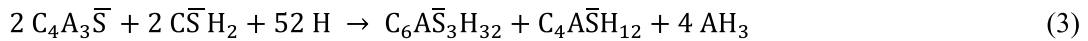
Hidratasyon

KSA çimentosunun hidratasyon mekanizmasını etkileyen başlıca faktörler; klinker kompozisyonu [14,15], klinkere eklenen kalsiyum sülfatın miktarı ile reaktivitesi [16,17] ve de üretim prosesi koşullarıdır [8,18]. Bu çimentolar PÇ' ye göre daha hızlı reaksiyona girer ve ilk 12 saatte hidratasyon ısılarının büyük bir kısmı yayılır [8]. Erken yaştaki hidratasyon ürünleri, etrenjit, monosülfat ve amorf alüminyum hidroksittir. Klinker ve çimento bileşimine bağlı olarak, ileriki yaşlarda stratlingit, C-S-H, monokarboalüminat veya hidrogarnet gibi başka hidratlar da oluşabilir [8,16]. Aşağıda KSA çimentosunun hidratasyon reaksiyonları verilmiştir [4,7,9,14,16,19–21].

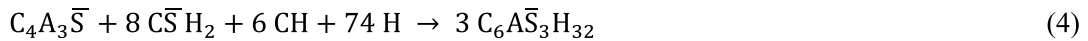
Yeelimit hidratasyonu sonucu monosülfat ve alüminyum hidroksit ürünleri oluşur. Denklem 1'e göre gerçekleşen bu reaksiyon oldukça yavaş seyreder ve uyku periyodu birkaç saat sürer [7].



Ortamda kalsiyum sülfat ya da kalsiyum hidroksit bulunması yeelimit hidratasyon kinetiğini ve ürün gelişimini etkiler. Kalsiyum sülfat (alçıtaşı veya anhidrit) ilavesi hidratasyon kinetiğini hızlandırır. Eklenen miktara göre de hem oluşan ürünler hem de hidratasyon için gerekli su miktarı değişiklik gösterir. Örneğin; yeelimit ile alçıtaşı arasındaki mol oranı en az 1 / 2 olduğu zaman etrenjit ve alüminyum hidroksit oluşur (Denklem 2). Alçıtaşının daha az bulunması durumunda ise bu iki ürüne ek olarak monosülfat oluşur (Denklem 3). Hidratasyon için gerekli su/çimento oranı PÇ' ye göre daha yüksektir. Örneğin; yeelimitin 2 mol anhidrit ile reaksiyonunun tam olarak gerçekleşmesi için gerekli su/çimento oranı 0.78'tir [7,16]. Ancak KSA çimentosundaki belit ya da diğer fazların içeriğine göre toplam su ihtiyacı azalabilir [10].



Ortamda kalsiyum hidroksitin ve kalsiyum sülfatın birlikte bulunması halinde reaksiyon Denklem 4'e göre gerçekleşir ve ürün olarak yalnızca etrenjit oluşur.



KSA çimentolarında genellikle birkaç hidrolik faz bulunur ve benzer reaksiyonlar meydana gelir. $C_4A_3\bar{S}$ (yeelimit); C_2S , C_4AF ya da CA gibi diğer minör fazlara göre daha reaktiftir. Minor fazlara bağlı olarak da ilave hidratasyon ürünleri oluşabilir.



Hydration

The main factors affecting the hydration mechanism of CSA cement; the clinker composition [14,15], the amount and the reactivity of calcium sulfate added to the clinker [16,17] and the production process conditions [8,18]. These cements react faster compared to PC, and a larger portion of their heat of hydration is released in the first 12 hours [8]. Early-age hydration products are ettringite, monosulfate, and amorphous aluminum hydroxide. Based on the clinker and cement composition, different other hydrates such as stratlingite, C-S-H, monocarboaluminate or hydrogarnet may also occur in later ages [8,16]. The hydration reactions of CSA cement are given below [4,7,9,14,16,19–21].

As a result of the ye'elimite hydration, monosulfate and aluminum hydroxide are formed. The kinetics of this reaction occurred according to Equation 1, which is quite slow and its dormant period lasts for a few hours [7].

The presence of calcium sulfate or calcium hydroxide in the medium affects the hydration kinetics of ye'elimite and the product improvement. The addition of calcium sulfate (gypsum or anhydrite) accelerates the hydration kinetics. Depending on the amount added, the products formed and the amount of water required for the hydration both show a change. For example; when the molar ratio of ye'elimite over gypsum is at least 1/2, ettringite and aluminum hydroxide are formed (Equation 2). If less gypsum is found in the medium, monosulfate is formed in addition to these two products (Equation 3). The water/cement ratio required for hydration is higher than that of PC. For instance; the water/cement ratio required for complete hydration reaction of ye'elimite with 2 moles of anhydrite is 0.78 [7,16]. Nevertheless; the total water requirement may reduce depending on the content of belite or the other phases of the CSA cement [10].

If calcium hydroxide and calcium sulfate are present together in the medium, the reaction proceeds according to Equation 4, and only ettringite is formed as a product.

Usually, there are several hydraulic phases in CSA cements, yet the reaction occurred are similar. $C_4A_3\bar{S}$ (ye'elimite) is more reactive than other minor phases such as C_2S , C_4AF or CA . Additional hydration products may also be formed depending on the minor phases.

Genel Özellikler

KSA çimentoların özellikleri; klinkerin kimyasal ve mineralojik kompozisyonu, sülfat kaynağının türü ve miktarı, su/çimento oranı ve diğer bağlayıcılarla karıştırma, örneğin PÇ ile birlikte kullanım gibi birçok faktörden etkilenmektedir [4]. Bu faktörlere bağlı olarak da hızlı sertleşen, yüksek dayanımlı, genişleyen, büzülmeyle karşılayan, kendinden gerilimli gibi farklı özelliklere sahip KSA çimentoları elde edilebilir [7,22–24].

Genellikle ağırlıkça %50–80 oranında $C_4A_3\bar{S}$ ve %10–30 oranında C_2S içeren ticari KSA çimentolar hızlı priz, erken dayanım ve büzülme karşılanmasının gerekli olduğu yerlerde başarılı bir şekilde kullanılabilir. Ancak bu çimentoların üretimi için oldukça maliyetli alüminyum kaynağına fazlaca ihtiyaç duyulmaktadır. Genellikle ağırlıkça %40–50 oranında C_2S ve %20–30 oranında $C_4A_3\bar{S}$ içeren belit kalsiyum sülfat alüminat çimentosunun alüminyum ihtiyacı ise daha azdır ve PÇ ile yer değiştirilerek kullanılabilir. Bu çimento tipi “Çin’in üçüncü çimento serisi” bünyesinde değildir [4]. Geç yaş dayanımlarından sorumlu olan belit fazının reaktivitesi ham maddeye eklenen minör içerikler ile artırılabilir [7].

KSA bazlı çimento ve hızlı sertleşen sülfata dayanıklı KSA bazlı çimento hakkında Avrupa Teknik Değerlendirme Organizasyonu tarafından değerlendirme belgeleri düzenlenmiştir. KSA bazlı çimentolar ile ilgili düzenlenen belgeye göre; KSA klinkeri genellikle %45’ten fazla ye’elimit ($C_4A_3\bar{S}$) içerir. Kalan kısmını ise kalsiyum silikatlar (C_2S) ve diğer bileşikler oluşturur [25]. Hızlı sertleşen sülfata dayanıklı KSA bazlı çimento hakkında düzenlenen değerlendirme belgesine göre de bu çimento hızlı sertleşme ve sülfat direnci özelliklerine sahiptir. KSA klinkerinin en az %50’sini $C_4A_3\bar{S}$, kalan kısmını ise C_2S ve diğer bileşikler oluşturur. Bu çimento tipi ek olarak CEM I çimentosu klinkeri içerebilir (kütütlece %0– %50) [26]. Her iki belgede de bu çimentolar ile üretilen ürünün temel özellikleri ve bu özelliklerine göre performansının değerlendirilmesi için bazı yöntemler ve kriterler yer almaktadır. Temel özellikler olarak erken dayanım, 28 günlük dayanım, KSA içeriği, çimento kompozisyonu, başlangıç priz süresi, genişleme, sülfat ve klorid içeriği, büzülme, yoğunluk, incelik, yüksek sıcaklıkların standart koşullar altında sertleştirilmiş harç üzerine etkisi, erken yaşlarda yüksek sıcaklığın harç üzerine etkisi, sülfat direnci, betonun karbonatlaşması, klorür penetrasyon direnci ve donma çözülme direnci belirtilmiştir [25,26].

Priz süresi

KSA bazlı çimentoların davranışları esas olarak, ana bileşen ye’elimitin ($C_4A_3\bar{S}$) hidratasyonu sonucu oluşan etrenjit ($C_6A_5\bar{S}_3H_{32}$) ile düzenlenir [27]. KSA çimentolarının ye’elimit miktarı, diğer minör fazların türü ve miktarı, eklenen kalsiyum sülfat miktarı ve reaktivitesi priz süresini doğrudan etkiler [7]. Etrenjitin hızlı kristalizasyonu priz süresini oldukça kısaltmaktadır. Düşük su oranlarında, 10 dakika veya daha az başlangıç priz süresi görülebilir. Tıpkı PÇ’ de olduğu gibi su oranının artması, sıcaklığın düşmesi çalışma süresini uzatabilir. Sitrik, tartarik veya glukonik asit gibi priz geciktiriciler kullanılarak da priz süresi artırılabilir [10] ve yaklaşık 1,5 saati aşkın priz süreleri elde edilebilir [28–30].

General Properties

The properties of CSA cements are affected by many factors such as the chemical and mineralogical compositions of the clinker, the type and amount of sulfate source, the water/cement ratio and the presence of other binders, PC for example [4]. Depends on these factors, CSA cements with different properties like rapid setting, high strength, expansive, shrinkage-compensating and self-stressing can be obtained [7,22–24].

Commercial CSA cements comprising 50–80 wt% $C_4A_3\bar{S}$ and 10–30 wt% C_2S can be successfully used where rapid setting, early strength or shrinkage-compensating is needed. However, for these cements, there is an excessive need to an aluminum source that is quite costly for the production of these cements. On the other hand, the need of aluminum for belite CSA cement, generally containing 40–50 wt% C_2S and 20–30 wt% $C_4A_3\bar{S}$ is less and it can be used by blending with PC. This type of cement does not belong to “the third cement series of China” [4]. The reactivity of the belite phase responsible for the later-ages strength can be increased by minor additions added to the raw material [7].

Evaluation documents about CSA based cement and rapid hardening sulfate resistant CSA based cement have been issued by the European Technical Assessment Organization. According to the European Assessment Document (EAD) related to CSA based cement, CSA clinker contains generally more than 45 wt% ye’elimit ($C_4A_3\bar{S}$) and the remaining part is composed of calcium silicates (C_2S) and other compounds [25]. According to EAD related to rapid hardening sulfate resistant CSA based cement, this cement has rapid setting and sulfate resistance features. At least 50 wt% of the clinker consists of $C_4A_3\bar{S}$ and the remaining part is formed of C_2S and other compounds. This type of cement may additionally contain CEM I cement clinker (0–50 wt%) [26]. In both documents, essential properties of the product produced by these cements and some methods and criteria for evaluating their performance according to these properties are included. Moreover, some essential properties are also stated like early strength, standard strength (28 days), CSA content, cement composition, initial setting time, soundness, sulfate and chloride contents, shrinkage, density, fineness, effect of high temperature on mortar hardened under standard conditions, effect of high temperature on mortar in early age, sulfate resistance, carbonation of concrete, resistance to chloride penetration and resistance to freezing thawing [25,26].

Setting time

The behavior of CSA based cements is mainly regulated by ettringite ($C_6A_5\bar{S}_3H_{32}$), which is formed as the hydration result of the main constituent ye’elimit ($C_4A_3\bar{S}$) [27]. The content of ye’elimit in CSA cements, the type and the amount of other minor phases, the amount of calcium sulfate added and its reactivity directly affect the setting time [7]. Rapid crystallization of ettringite shortens the setting time considerably. At low water ratios, initial setting may be obtained within 10 minutes or less. As in PC, the increase of the water ratio and the decrease of the temperature can extend the working time. The setting time can be also extended by using set retarders such as citric, tartaric or gluconic acid [10], and setting time values of over 1.5 hours can be achieved [28–30].

Dayanım

Etrenjit kristali çökmesi arttıkça daha yoğun bir matris elde edilir ve erken yaşta önemli derecede bir dayanım sağlanır. PÇ'ye kıyasla KSA çimentolarının erken ve geç dayanımları genellikle daha yüksektir [1,7,16,28-31]. KSA çimentoları ile üretilen karışımlar birkaç saat içerisinde nihai dayanımlarının yaklaşık %50'sine, üç gün içerisinde de %90'ına ulaşabilir [10].

Durabilite

KSA çimentolarından elde edilen malzemelerin durabilitesi üzerine yapılan saha ve laboratuvar çalışmaları, normal PÇ bazlı malzemelerin durabilitesi ile karşılaştırıldığında, bu malzemelerin genellikle iyi bir performans sergilediğini göstermiştir [28,30-33]. Ancak bu konuda yapılan çalışmalar sınırlıdır. Uzun dönem davranışı hakkında net yargılara ulaşabilmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

KSA çimentolarının hidrasyonu sırasında mevcut su kısa bir süre içerisinde tüketilir. Buna karşılık, yüksek miktarda hidrasyon ürünü oluşur. Böylelikle, düşük gözenek ve geçirgenliğe sahip yoğun bir mikro yapı sağlanır [4,10] ve donma çözülme, deniz suyu, sülfatlar, klorürler, magnezyum ve amonyum tuzlarının kimyasal saldırılarına karşı yüksek direnç gösterilebilir [7,12]. Karbonatlaşma bakımından yapılan bazı çalışmalarda; KSA çimentosu ile yapılan harç ve betonların karbonatlaşma direncinin PÇ ile yapılanlara kıyasla daha düşük olduğu [4,7,24], bazı çalışmalar da ise; PÇ bazlı beton ile KSA bazlı betonun yaklaşık olarak aynı oranda karbonatlaştığı belirtilmektedir [14,28]. KSA çimentolarının gözenek çözeltisi alkalinitesi PÇ' den daha düşüktür. Ancak gömülü çelik donatı üzerinde pasif bir katman oluşturmak için yeterlidir. Yani korozyona karşı korunabilir. Alkali-silika reaksiyonu açısından hem kirecin bulunmayışı ve hem de alkalinitenin azalması KSA çimentosunu avantajlı kılar [7,10]. Sülfat atağına karşı oldukça dirençlidir [4,10,28].

Kullanım Alanları

Hızlı priz alma ve dayanım kazanma özelliklerinden dolayı KSA çimentolarını altyapı onarım uygulamalarında kullanmak çok elverişlidir. Ancak hazır beton uygulamaları hızlı priz nedeniyle sorun teşkil edebileceğinden, bu onarımların yerinde karıştırma işlemi uygulanarak yapılması daha uygun olabilir. Amerika Birleşik Devletleri'nde esas olarak yol rehabilitasyonunda kullanılmaktadır [10].

Çin'de KSA çimentolarının geniş bir kullanım alanı vardır. KSA çimentoları, köprülerde, sızıntı önleme projelerinde, beton boru, prekast beton, öngerilmeli beton elemanlarının üretiminde, cam elyaf takviyeli çimento ürünlerinde ve püskürtme betonu üretiminde kullanılmaktadır [1,7].

Bunlara ek olarak, düşük pH, düşük gözeneklilik ve ettrenjit ile AFm fazlarının ağır metalleri bağlama yetenekleri sayesinde, KSA çimentoları ve Portland çimentosu ile karışımları tehlikeli atık kapsülleme alanında kullanılabilir [7,13,23].

Strength

As the precipitation of ettringite crystals increases, a denser matrix is obtained and a considerable strength is achieved at early age. Compared to PC, early-age and later-age strengths of the CSA cements are generally higher [1,7,16,28-31]. Mixtures produced with CSA cements can reach approximately 50% of their ultimate strength within a few hours and approximately 90% of their ultimate strength within the first three days [10].

Durability

Field and laboratory studies on the durability of materials obtained from CSA-based cements have shown that these materials generally show well performance when compared with the durability of PC-based materials [28,30-33]. However, the works performed on this subject are limited, and more studies are needed to reach clear judgments about their long-term behavior.

Generally, during the hydration of CSA cements, the available water is consumed within a short time. Furthermore, a high amount of hydration products is formed. This provides a dense microstructure with low porosity and permeability [4,10], and this well-made microstructure can show high resistance against freezing-thawing and chemical attacks by seawater, sulfates, chlorides, magnesium and ammonium salts [7,12]. While some studies on carbonation have shown that the carbonation resistance of mortars and concretes made by CSA cement is lower than that of those made by PC [4,7,24], other studies have indicated that PC-based and CSA-based concretes have similar carbonation rates [14,28]. The pore solution alkalinity of CSA cements is lower, compared to PC. However, it is enough to form a passive layer on the embedded steel reinforcement, and it can protect it from corrosion. Due to both the absence of lime and the reduced alkalinity, CSA cements are advantageous in term of alkali-silica reaction [7,10]. It is also highly resistant to sulfate attack [4,10,28].

Applications

It is very convenient to use CSA cements in infrastructure repair applications due to their rapid setting and strength gain properties. However, since ready-mixed concrete applications can be a problem due to rapid setting, it might be more appropriate to perform these repairs using on-site mixing in mixers. In the United States, it is mainly used for pavement rehabilitation [10].

In China, CSA cements have a wide range of uses. CSA cements have been used in bridges, leakage prevention projects, concrete pipes, precast concrete, prestressed concrete elements, glass fiber reinforced cement products and shotcrete production [1,7].

Moreover, owing to their low pH, low porosity and the ability of ettringite and AFm phases to bind heavy metals, CSA cements and the mixture of CSA cement and PC can be used in hazardous waste encapsulation [7,13,23].

Sonuç

KSA çimentosu üretimi PÇ üretimine kıyasla daha az CO₂ salımına neden olduğu için çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Ancak tam olarak sürdürülebilir denebilmesi için de çevresel faydalarının yanı sıra ürettiği kompozitin dayanıklı olması gerekmektedir. Aksi takdirde servis ömrü kısılacak ve çevresel faydalar nötralize olabilecektir. KSA çimentoları herhangi bir katkı ya da buhar kürü olmaksızın çok erken yaşlarda yüksek dayanım kazanmaktadır. Yapılan çalışmalar KSA çimentosu ile yapılan kompozitlerin iyi bir durabilite potansiyelinin olduğuna ışık tutmaktadır. Yine de PÇ ile kıyaslandığında KSA çimentolarının durabilitesi üzerine yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Hızlı priz alma ve dayanım kazanma özelliklerinden dolayı birincil olarak yol rehabilitasyonunda kullanılmaktadır. Öte yandan PÇ'ye kıyasla daha yüksek maliyetli oluşu daha yaygın kullanım için dezavantaj yaratmaktadır. Bu dezavantaj atık malzeme kullanımı ile telafi edilmeye çalışılabilir. Yapılan çalışmalar, hızlı priz, yüksek erken dayanım, büzülme karşılanması gibi özelliklerin arandığı uygulamalar için bu çimento tipinin oldukça iyi bir alternatif oluşturduğunu göstermektedir. Ancak priz süresinin uzatılması, uzun vadede davranışın belirlenmesi, atık kullanımının ve kompozisyon değişiminin çimento özellikleri üzerindeki etkileri hakkında daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

Conclusion

The production of CSA cement can be regarded as environmentally friendly because of the low CO₂ emissions compared to the emissions arising from PC production. However, in order to be able to state this type of cements as sustainable, the composites produced must be durable as well as their environmental benefits. Otherwise, the service life will be shortened and the environmental benefits may be neutralized. Another big advantage of CSA cements is that they gain high strength at very early ages without any additive or steam curing. The studies have shown that composites made with CSA cement have a good durability potential. On the other hand, studies on the durability of CSA cements are still limited when compared to that of PC. Moreover, due to their rapid setting and strength gain features, this type of cements is primarily used for pavement rehabilitation. However, their higher cost compared to PC creates disadvantage in terms of more common usage. This disadvantage can be compensated by the use of waste material. The studies have presented that this type of cements is a very good alternative for applications where rapid setting, high early strength or shrinkage-compensating is required. Yet, further studies are needed about the extension of setting time, the determination of long-term behavior, the use of waste and the effects of composition change on cement properties.

Referanslar / References

1. J.H. Sharp, C.D. Lawrence, R. Yang, Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what?, Adv. Cem. Res. 11 (1999) 3–13.
2. P.K. Mehta, Reducing the Environmental Impact of Concrete, Concr. Int. (2001) 61–66.
3. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: Remnant fly ash particles, J. Mater. Sci. 44 (2009) 608–619.
4. M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, 2013.
5. A. Mobili, A. Belli, C. Giosuè, A. Telesca, M. Marroccoli, F. Tittarelli, Calcium Sulfoaluminate, Geopolymeric, and Cementitious Mortars for Structural Applications, Environments. 4 (2017) 64.
6. D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, M. Bianchi, M. Pace, a Telesca, G. Valenti, Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate Cement alone and in Mixture with Portland Cement, 13th Int. Congr. Chem. Cem. (2011) 1–7.
7. M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1232–1243.
8. M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, Cem. Concr. Res. 84 (2016) 62–75.
9. C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, Cem. Concr. Res. 65 (2014) 15–20.
10. R.J. Thomas, M. Maguire, A.D. Sorensen, I. Quezada, Calcium Sulfoaluminate Cement: Benefits and Applications, Concr. Int. 40 (2018) 65–69.
11. P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, Concrete: microstructure, properties, and materials, 2006.
12. G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 1042–1047.
13. Q. Zhou, N.B. Milestone, M. Hayes, An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 120–129.
14. F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1239–1247.
15. F. Bullerjahn, M. Zajac, M. Ben Haha, CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity, Mater. Struct. Constr. 48 (2015) 3895–3911.
16. F. Winnefeld, S. Barlag, Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker, ZKG Int. 62 (2009) 42–53.
17. M. Garcia-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M. a. G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, Cem. Concr. Compos. 55 (2015) 53–61.
18. F. Bullerjahn, D. Schmitt, M. Ben Haha, Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, Cem. Concr. Res. 59 (2014) 87–95.
19. I. Older, Special Inorganic Cements, 2010.
20. S. Skalamprinos, I. Galan, T. Hanein, F. Glasser, Enthalpy of formation of ye'elimite and ternesite, J. Therm. Anal. Calorim. 131 (2018) 2345–2359.
21. G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Hydration of belite-ye'elimite-ferrite cements with different calcium sulfate sources, Adv. Cem. Res. 28 (2016) 529–543.
22. F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 949–957.
23. C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise, J. Pera, Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: A potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 740–747.
24. C.W. Hargis, B. Lothenbach, C.J. Müller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, Cem. Concr. Compos. 80 (2017) 123–134.
25. EOTA, European Assessment Document - EAD 150001-00-0301: Calcium Sulphoaluminate Based Cement, 2017.
26. EOTA, European Assessment Document - EAD 150004-00-0301: Rapid Hardening Sulfate Resistant Calcium Sulphoaluminate Based Cement, 2017.
27. A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro, A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements, Cem. Concr. Compos. 53 (2014) 224–232.
28. F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1881–1886.
29. L. Wang, F.P. Glasser, Hydration of calcium sulphoaluminate cements, Adv. Cem. Res. 8 (1996) 127–134.
30. L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, Adv. Cem. Res. 11 (1999) 15–21.
31. K. Quillin, Performance of belite-sulfoaluminate cements, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1341–1349.
32. N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro, G.L. Valenti, Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 113–126.
33. L. Zhang, F.P. Glasser, Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 2252–2260.